Untersuchung zum thermischen Zerfall von Ammoniak hinter Stoßwellen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Henrici
aus Göttingen

Göttingen 1966

Untersuchung zum thermischen Zerfall von Ammoniak hinter Stoßwellen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Henrici
aus Göttingen

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent Prof. Dr. W. Jost

Korreferent Prof. Dr. E. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 7. 1966

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner bin ich für viele Ratschläge und Kritik bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herr W. Knorr und die Herren der Werkstatt haben mich bei den Hochdruckversuchen tatkräftig unterstützt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0040

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Problemstellung	1
B. Zusammenfassung	3
C. Meßverfahren und Versuchsanordnung	5
Beschreibung der Stoßrohre	5
Optische Anordnung	8
Anordnung der Elektronik	10
Berechnung der Stoßwellendaten	12
Reinheit und Behandlung der Gase	15
D. Ergebnisse	20
Vergleichsmessungen zum Zerfall von NH_3 und ND_3	20
Untersuchung der Emission von NH_2	26
Druckabhängigkeit des NH_3-Zerfalls	29
Niederdruckexperimente zum NH_3-Zerfall	32
E. Diskussion	37
Einleitungsreaktion des NH_3-Zerfalls	37
Folgereaktionen	43
F. Literaturverzeichnis	48

A. Problemstellung

Zu Beginn dieser Arbeit lagen schon einige Untersuchungen zum homogenen thermischen Zerfall von Ammoniak vor. Den Arbeiten[1,2,3] ist gemeinsam, daß in allen Fällen für die Geschwindigkeitskonstanten in Arrheniusauftragung eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 80 kcal/Mol gefunden wurde. Für die Interpretation dieses Ergebnisses muß man wissen, ob bei den Untersuchungen die unimolekulare Zerfallsreaktion ohne Störung durch Kettenreaktionen beobachtet wurde. Bei der zuletzt genannten Arbeit[3] wurde ein Verfahren angewandt, das es erlaubte, mit etwa 10mal kleinerer NH_3-Konzentration zu arbeiten als bei der vorher genannten Arbeit[2]. Konzentration und Druck wurden über einen größeren Bereich variiert, und der NH_3-Zerfall wurde auch in Gasmischungen untersucht, die noch Radikale vom Hydrazinzerfall enthielten. Die Ergebnisse wiesen darauf hin, daß die unimolekulare Zerfallsreaktion im Niederdruckbereich beobachtet worden war, in dem die Zerfallsgeschwindigkeit dem Druck proportional ist.

Unter dieser Voraussetzung ist die Interpretation schwierig: die scheinbare Aktivierungsenergie liegt um etwa 20 kcal/Mol unter der Dissoziationsenergie des Moleküls, wenn man annimmt, daß es unter Ausstossung eines H-Atoms zerfällt. Eine Erklärung ergibt sich, wenn der Zerfall durch Abspaltung eines H_2-Moleküls eingeleitet wird. Die Dissoziationsenergie liegt bei dieser Reaktion um etwa 13 kcal/Mol unter der Dissoziationsenergie für den anderen Mechanismus. Es ist aber unwahrscheinlich, daß ein NH_3-Molekül, das in seinen Schwingungen die makroskopisch bestimmte Dissoziationsenergie enthält, nach dem zweiten Mechanismus zerfallen kann, ohne eine zusätzliche Energieschwelle zu überwinden. Der quantenmechanische Tunneleffekt könnte bei der Überwindung einer solchen Schwelle eine Rolle spielen. Vermutungen in dieser Richtung wurden verstärkt durch das Auftreten des NH-Radikals unmittelbar nach Reaktionsbeginn.

In dieser Arbeit wurde auf zwei Arten versucht, eine Klärung des Zerfallsmechanismus zu erhalten: wenn der quantenmechanische Tunneleffekt eine Rolle spielt, sollte beim Zerfall von NH_3 und ND_3 ein ausgeprägter Isotopeneffekt zu beobachten sein; und bei der Ausdehnung der Versuche in den Hochdruckbereich, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck unabhängig ist,

sollte zu erkennen sein, inwieweit die theoretischen Modelle, die bisher zur Beschreibung unimolekularer Reaktionen aufgestellt worden sind, Rückschlüsse auf den Zerfallsmechanismus zulassen.

Diese Arbeit sollte außerdem dazu beitragen, die Kenntnis von den Radikalreaktionen im NH-System zu verbessern.

B. Zusammenfassung

Zwischen 2300 und 3000 °K wurden Vergleichsmessungen zum Zerfall von NH_3 und ND_3 gemacht. Dabei sind die Absorption von Ammoniak in der Umgebung von 2300 Å und die Absorption des Iminoradikals NH (ND) in der Umgebung von 3360 Å gemessen worden. Die Meßwerte streuten um einen Faktor 2. Innerhalb dieser Schwankung wurden die gleichen Zerfallsgeschwindigkeiten für NH_3 und ND_3 gefunden. Außerdem ist kein Unterschied in den Meßergebnissen zu NH und ND zu beobachten gewesen.

Durch Verfolgen der Emissionsintensität bei 5977 Å ist der Konzentrationsverlauf des Aminoradikals NH_2 während der Reaktion untersucht worden. NH und NH_2 werden sofort bei Reaktionsbeginn gebildet. Eine Anlaufzeit war nicht zu erkennen. Bei allen Temperaturen unterhalb von etwa 3000 °K erreichen die Konzentrationen der beiden Radikale ihren Höchstwert, noch ehe die Hälfte des

Ammoniaks zerfallen ist. Die Radikale verschwinden dann mit Geschwindigkeiten, die bei Temperaturen oberhalb von 2300 °K kleiner sind als die NH_3-Zerfallsgeschwindigkeiten, wenn nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ausgewertet wird; der Unterschied ist aber im ganzen Temperaturbereich kleiner als eine Größenordnung.

Bei weiteren Messungen zum NH_3-Zerfall bei niedrigeren Drucken wurde die relative NH_3-Konzentration im Argon zwischen 6 und 0,3 Promille variiert. Bei Konzentrationen unter 1 Promille wird eine Induktionszeit für den Ammoniakzerfall erkennbar: die Reaktion läuft erst langsam an, und wird im Verlauf des Zerfalls auf den Wert beschleunigt, der bei höheren Konzentrationen gefunden wurde. Zu Beginn der Induktionszeit wird wahrscheinlich die unimolekulare Reaktion beobachtet. Unter dieser Voraussetzung sind die Ergebnisse mit einer Aktivierungsenergie von 91 kcal/Mol verträglich. Diesen Wert würde man erwarten, wenn das Molekül unter Ausstossung eines H-Atoms zerfällt. Für eine Untersuchung mit hinreichend kleiner Konzentration läßt sich mit den verfügbaren Mitteln die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur nicht vergrößern, ohne daß die elektronische Zeitkonstante die Messungen beeinflußt.

C. Meßverfahren und Versuchsanordnung

Das Ammoniak wurde für die Versuche in Argon verdünnt. Die Reaktionstemperaturen und -Drucke wurden durch Stoßwellen erzeugt, wobei verschiedene Stoßrohre benutzt wurden. Als Treibgas wurde Wasserstoff verwandt.

Beschreibung der Stoßrohre

Das Stoßwellenverfahren[4,5,6] und die Stoßrohre [7,8,9] sind an anderen Stellen ausführlich beschrieben worden.

Für Vergleichsmessungen zum Zerfall von NH_3 und ND_3 hinter reflektierten Stoßwellen wurde ein Aluminiumrohr von 10 cm Innendurchmesser verwandt.[7] Der Niederdruckteil war 4,20 m lang, der Hochdruckteil 2,80 m. Die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle wurde an drei Stellen im Abstand von 40 cm nach der Schlierenmethode bestimmt. Die Beobachtungsfenster aus Quarz waren in 5 cm Entfernung von der Endplatte des Rohrs angebracht. Mit diesem Rohr wurde auch der Konzentrationsverlauf der Radikale NH und NH_2 während der Zerfallsreaktion des Ammoniaks gemessen. Außerdem wurden damit Messungen zum Ammoniakzerfall bei niedrigen Drukken gemacht.

Zur Kontrolle dieser Ergebnisse wurden auch einige Messungen hinter der einfallenden Stoßwelle gemacht. Hierzu wurde ein weiteres Aluminiumrohr von

10 cm Innendurchmesser verwandt[8]. Der Niederdruckteil hatte bei diesem Rohr eine Länge von 5,23 m, der Hochdruckteil war 3,30 m lang. Die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle wurde mit Platinwiderstandsmeßstreifen[10] bestimmt. Für Messungen hinter der reflektierten Stoßwelle konnte ein 70 cm langes Ansatzstück vom Niederdruckteil abgeschraubt werden. Die Beobachtungsfenster waren dann 4,5 cm von der Endplatte des Rohrs entfernt. In dieser Anordnung wurden auch einige Messungen gemacht, bei denen die Ammoniakkonzentration etwa ein Zehntel so groß war wie bei den vorhergehenden Messungen.

Für Versuche mit Treibdrücken zwischen 20 und 150 Athmosphären wurde ein Stahlrohr mit einer Wandstärke von 2,5 cm und einem Innendurchmesser von 7 cm verwandt.[9] Der Niederdruckteil war 6 m lang, der Hochdruckteil 4 m. Die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle wurde mit 4 Platinwiderstandsmeßstreifen im Abstand von je 50 cm bestimmt. Der letzte Meßstreifen lag in Höhe der Beobachtungsfenster, 3 cm von der Endplatte des Rohrs entfernt.

Das Rohr setzte sich aus 2 m langen Rohrsegmenten zusammen, die an den Enden in Stahlflansche mit den Abmessungen 20 x 20 x 6 cm eingeschraubt waren. In die Rohrenden waren zur Zentrierung beim Zusammensetzen Nuten eingearbeitet, und gedichtet wurde mit O-Ringen aus

Gummi. Jede Flanschverbindung wurde durch 6 Schrauben zusammengehalten. Am Niederdruckteil waren auch in der Mitte der Rohrsegmente Flansche angeschweißt, ebenso an den Stellen, wo die Meßstreifen eingelassen waren. Die Flansche waren mit je zwei Schrauben auf einem Stahlträger befestigt. Der Träger war an drei Stellen unter dem Niederdruckteil auf Stahlstützen aufgeschweißt, die bis in 90 cm Tiefe in Betonfundamente eingelassen waren. Durch diese Anordnung sollten Wackelbewegungen des Rohrs während der Versuche vermindert werden.
Den größten Teil des Stoßes fing ein 1,30 x 1,00 x 1,10 m großer Betonquader hinter der Endplatte des Rohrs auf. An der Stelle, die der Endplatte des Rohrs gegenüberlag, war eine Stahlplatte eingelassen. Außerdem war ein keilförmiges Stahlstück auf die Endplatte geschraubt. Nach Einfüllen des Gases in den Niederdruckteil wurde zwischen Rohr und Betonquader ein Stahlkeil gesetzt und mit einer Spindel angezogen. Auf diese Weise war das Rohr mit dem Betonquader fest verbunden.

Optische Anordnung

Abb. 1 zeigt den Versuchsaufbau für die Absorptionsmessungen:

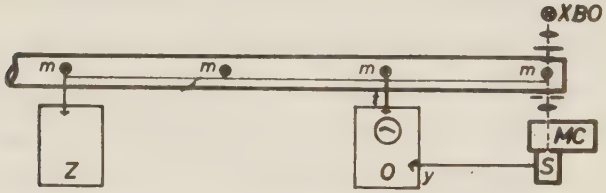

Abb. 1

XBO = Xenonbogenlampe
MC = Monochromator
S = Sekundärelektronenvervielfacher, Kathodenverstärker
m = Geschwindigkeitsmeßstelle
O = Oszillograph
t = Trigger
y = Vertikalablenkung
Z = Kurzzeitzähler

Das Licht einer Xenon-Hochdrucklampe (Osram XBO 150/1) wurde durch eine Quarzlinse leicht konvergent gemacht. Vor und hinter den Rohrfenstern wurden Spalte in den Strahlengang gebracht, so daß das wirksame Lichtbündel im Rohr etwa 2 mm breit war. Bei Versuchen, die eine bessere Zeitauflösung verlangten, wurde es weiter bis auf 0,5 mm verengt. Bei den Hochdruckversuchen war es auch in Fällen, die keine besonders kleine Zeitkonstante verlangten, nötig, das Bündel auf weniger als 1 mm zu verengen. Damit wurde

auch bei Wackelbewegungen des Rohrs vermieden, daß die Fensterfassungen das Bündel begrenzten. Das Licht wurde von einem Zeiss-Monochromator (Quarzprismenmonochromator M 4 Q II, in einigen Fällen Doppelmonochromator MM 12 mit auswechselbaren Quarz- und Glasprismen) zerlegt, und ein Sekundärelektronenvervielfacher (EMI 6256 A) wurde als Empfänger benutzt. Die Intensität des einfallenden Lichtes wurde mit einem rotierenden Sektor von 2,8 kHZ bestimmt.

In einer Meßreihe wurde die Absorption von NH_3 bei 2300 Å und die Absorption von NH bei 3360 Å gleichzeitig registriert. Hierzu ist ein Hilger Prismenspektrograph verwandt worden. Anstelle einer photographischen Platte war eine Metallscheibe mit zwei Spalten eingesetzt worden. Die Spalte sind nach Eichung des Spektrographen mit einem Eisenbogen justiert worden. Der Spalt bei 2300 Å ließ einen größeren Teil des Spektrums durch; die Bandbreite betrug etwa ± 50 Å. Die Bandbreite bei 3360 Å war auf etwa 10 Å eingestellt. Zur endgültigen Justierung dieses Spaltes wurde anstelle der Xenonlampe eine Blitzlampe mit einigen Torr NH_3 aufgestellt. Die Emissionslinie bei 3360 Å wurde auf Kodak Tri-X-Pan Film aufgenommen, und die Spaltweite wurde für die Absorptionsmessungen etwas enger gemacht als die so aufgefangene Linie. Das Spektrum vom ND-Radikal[11] er-

laubte es, mit der gleichen Anordnung die Absorption dieses Moleküls zu messen. Der Hauptnachteil dieser Apparatur war ein hoher Falschlichtanteil bei 2300 Å. Bei 2000 °K und einer Ammoniakkonzentration von 1,4 · 10^{-6} Mol/cm^3 wurden praktisch 100 % Absorption bei 2300 Å eingestellt. Etwa 40 - 55 % des Signals, das vom Sekundärelektronenvervielfacher abgegeben wurde, war auf Falschlicht zurückzuführen. Dieser Anteil ließ sich auch durch Zufügen von Blenden nicht weiter senken. Es ist zu berücksichtigen, daß die Empfindlichkeit des Empfängers und die Durchlässigkeit der optischen Anordnung unterhalb von 3000 Å gegen kürzere Wellenlängen stark abfallen.

Anordnung der Elektronik

Die Stoßwelle löst beim Passieren eines stromdurchflossenen Platinwiderstandsmeßstreifens einen Spannungsimpuls von einigen mV aus, der auf einige 0,1 V verstärkt und von einem Kurzzeitzähler (Frequenz 5 MHz, Sonderkonstruktion Firma FASIM) empfangen wird. Aus der Zeit, die die Stoßwelle braucht, um die Strecke zwischen zwei Meßstreifen zurückzulegen, kann ihre mittlere Geschwindigkeit berechnet werden. Sind mehr als zwei Meßstreifen vorhanden, so läßt sich außerdem die Abnahme der Stoßwellengeschwindigkeit entlang ihres Weges, die

Dämpfung, bestimmen. Das Signal vom letzten Streifen vor den Beobachtungsfenstern wurde dazu benutzt, den Trigger eines Oszillographen (Tektronix, Modell 545 A) auszulösen, der das Absorptionssignal vom Sekundärelektronenvervielfacher aufzeichnete. Die Ablenkung des Oszillographenstrahls wurde verzögert, damit der Zerfallsprozeß auf einem hinreichend großen Bereich des Schirms abgebildet werden konnte. Zwischen Photovervielfacher und Oszillographeneingang war ein Kathodenfolger geschaltet. Die elektronische Zeitkonstante wurde zwischen 0,4 und 20 Mikrosekunden variiert. Die Oszillogramme wurden mit einer Polaroid-Kamera aufgenommen. Die Zeitablenkung des Oszillographen wurde geeicht, indem auf jedem Oszillogramm Zeitmarken eines quarzstabilisierten Zeitmarkengebers (Tektronix, Modell 181) aufgenommen wurden. Auf dem gleichen Bild wurde auch die Intensität des einfallenden Lichtes registriert, die mit dem rotierenden Sektor gemessen worden war.

Die Schlierenanordnung, die anfangs benutzt wurde[7], lieferte Signale, die von einem Zweistrahloszillographen (Tektronix 555) empfangen wurden. Die Schirmbilder wurden mit einer Kleinbildkamera auf Kodak Tri-X-Pan Film aufgenommen und mit Hilfe eines Lesegerätes durch Überlagerung mit den Zeitmarken des Tektronix 181 Zeitmarkengebers ausgewertet, die auf

dem gleichen Film aufgenommen wurden. Nach einer einstellbaren Verzögerungszeit wurde der zweite Strahl des Oszillographen abgelenkt, der das Absorptions- oder Emissionssignal aufzeichnete.

Berechnung der Stoßwellendaten

Temperatur und Dichte hinter der einfallenden Stoßwelle sind durch die Stoßwellengeschwindigkeit und den Ausgangszustand des Gases bestimmt, wenn die Strömung im Rohr eindimensional ist, und wenn keine Wärme an die Wand abgegeben wird. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich die Zustandsgrößen aus den Erhaltungssätzen für Masse, Impuls und Energie, sowie der Zustandsgleichung idealer Gase berechnen. Hierzu wurde das in [7] beschriebene Iterationsverfahren angewandt. Die Enthalpiedaten für Argon wurden [12], die für Ammoniak wurden [13] entnommen. Die Stoßwellengeschwindigkeiten wurden mit $\pm$ 0,2 % Genauigkeit bestimmt; daraus folgt eine Unsicherheit von ca. $\pm$ 10 ^{o}K in der Temperatur des Gases hinter der reflektierten Stoßwelle bei 2500 ^{o}K.

Die Abweichung von der Zustandsgleichung idealer Gase bleibt unterhalb der Meßgenauigkeit. Die Dämpfung der Stoßwelle betrug 1 - 2 %/m, meistens lag sie zwischen 1 und 1,6 %/m. Bei mehreren Untersuchungen

an den benutzten Stoßrohren hat sich gezeigt, daß Messungen an den verschiedenen Rohren verglichen werden können, wenn zur Berechnung der Zustandsdaten die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle im Augenblick der Reflexion an der Endplatte des Rohrs verwandt wird. Übereinstimmung der so berechneten Werte mit Ergebnissen von Stoßrohrmessungen, die hinter der einfallenden Stoßwelle gemacht wurden, und in einem Falle[14] auch mit Meßergebnissen, die durch adiabatische Kompression erhalten wurden, bestätigen das Verfahren. Die Abkühlung durch die Wand spielt keine Rolle, solange die Reaktion nicht wesentlich länger als 1 Mikrosekunde verfolgt wird.

Eine größere Unsicherheit im Zustand des Gases ergibt sich aus der Abkühlung durch die Reaktionswärme. Dies gilt besonders für Messungen bei niedrigem Druck und hoher Temperatur. Damit noch ein ausreichend großes Absorptionssignal bei kleiner Zeitkonstante der Apparatur erhalten wurde, ist mit einer Ammoniakkonzentration von 0,5 % in Argon gearbeitet worden. Die Temperaturen, die bei der Auswertung eingesetzt wurden, sind für das Gas im reaktionslosen Zustand berechnet worden. Wenn die Reaktion einsetzt, kühlt sich das Gas zuerst ab, da die Einleitungsreaktion in jedem Fall endotherm ist. Im weiteren Reaktionsverlauf werden

die energiereichen Radikale bis zum chemischen Gleichgewicht umgesetzt. Im Gleichgewicht sind die Reaktionsprodukte bei 2000 °K N_2 und H_2. Obwohl die Zeit, die Wasserstoffatome unter den Versuchsbedingungen zum Rekombinieren brauchen, lang ist im Vergleich zur Reaktionszeit des Ammoniaks, zeigen die Versuche, daß die Radikale in bimolekularen Reaktionen so schnell abgebaut werden, daß sie zu keiner Zeit in Konzentrationen von mehr als einigen Prozent der Ammoniakkonzentration auftreten. Unter diesen Bedingungen hat die Reaktionswärme keinen merklichen Einfluß auf die Temperatur des Gasgemischs.

Anders liegen die Verhältnisse bei höheren Temperaturen. Bei 3000 °K läuft die Einleitungsreaktion in einigen Mikrosekunden ab, während die bimolekularen Reaktionen merklich langsamer sind. Die Temperatur, die für Reaktion in der Stoßfront berechnet wird (Abspaltung eines H-Atoms), ist bei 3000 °K um 94 ° kleiner als die für den reaktionslosen Zustand berechnete. Die Gleichgewichtstemperatur hat zwar - wegen der H_2-Dissoziation - praktisch den gleichen Wert; es ist aber anzunehmen, daß die Wasserstoffatome an den bimolekularen Abbaureaktionen beteiligt sind, so daß die Reaktionszone einen merklich größeren Anteil des Wasserstoffs in Form von H_2 enthält als es dem Gleichge-

wicht entspricht. Die wirkliche Temperatur liegt daher zwischen dem berechneten und einem um 100 ° kleineren Wert. Für eine genauere Berechnung des Temperaturprofils müßte man die Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Reaktionen kennen. Die Unsicherheit wird außerdem durch die Strömung des Gases während der Reaktion vergrößert. Wenn diese Unsicherheit vermieden werden soll, so ist das einzig sichere Verfahren, mit kleineren NH_3-Konzentrationen zu arbeiten.

Bei den Hochdruckversuchen war die Ammoniakkonzentration kleiner als 0,5 Promille. Die Reaktionswärme spielt hier keine Rolle.

Reinheit und Behandlung der Gase

Das als Trägergas benutzte Argon enthielt im Mittel 0,04 Promille Sauerstoff und 0,06 Promille Stickstoff. Das Ammoniak-Argon-Gasgemisch wurde bei den ersten Messungen in einer Strömungsapparatur[7] hergestellt. Das Ammoniak wurde einer Stahlflasche entnommen, die in gefülltem Zustand 98,7 % NH_3 mit 0,28 % H_2O, 0,94 % N_2 und 0,0$_4$ % N_2O abgab. Mit zunehmender Entleerung stieg der Wassergehalt auf einige Prozent. Daher wurde für die späteren Messungen sauerstoff- und wasserfreies Ammoniak verwandt, das von der BASF

zur Verfügung gestellt wurde. Die Gemische sind in einer Stahlflasche angesetzt worden, die vor dem Einfüllen bei 160 bis 200 °C auf $5 \cdot 10^{-2}$ Torr evakuiert wurde. Die Restverunreinigung machte bei einem Fülldruck von 150 atü maximal $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ Volumenteile aus.

Zur Kontrolle der anfangs gemachten Messungen wurde zum Schluß hochgereinigtes Argon (Edelgas GmbH, Düsseldorf) verwandt, das 0,005 Promille Wasser, 0,001 Promille Sauerstoff und 0,003 Promille Stickstoff enthielt.

Da Ammoniak von der Oberfläche des Stoßrohrs stark adsorbiert wird, wurde das Gasgemisch vor allen Messungen mehrere Minuten lang durch den Niederdruckteil gepumpt, damit sich beim Ausgangsdruck für die Messungen ein Gleichgewicht zwischen der Rohrwand und dem Gasgemisch einstellen konnte.

Das zuerst benutzte Stoßrohr hatte ein Leck von 10^{-3} Torr/Min., beim Hochdruckstoßrohr waren es weniger als 10^{-5} Torr/Min., und bei den Messungen mit besonders reinem Argon waren es $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ Torr/Min. Die Gesamtverunreinigung bei diesen Messungen war damit: 0,003 Promille Sauerstoff, 0,005 Promille Wasser und 0,013 Promille Stickstoff.

Trotz des kleinen Lecks war es bei den Hochdruckmessungen am schwersten, das Gas sauber zu halten. Nach jeder Messung wurde beim Reinigen des Rohrs so viel Feuchtigkeit an der Rohrwand adsorbiert, daß es selbst durch mehrstündiges Pumpen nicht möglich war, den Druck auf weniger als 0,1 Torr zu senken. Erst nach etwa einem Tag sank der Druck auf 0,05 Torr. Das Pumpventil hatte einen Querschnitt von 2 mm; daher war die effektive Saugleistung viel kleiner als bei den Niederdruckstoßrohren. Außerdem bildeten sich beim Bersten der 1 mm starken Aluminiummembranen große Mengen von Aluminiumstaub, die sich an der Rohrwand niederschlugen und sich auch durch häufiges Durchziehen einer tuchüberzogenen Schaumgummirolle nicht abstreifen ließen. Da nach dem Einfüllen des Gases in den Niederdruckteil erst der Stahlkeil zwischen dem Betonquader und dem Stoßrohr eingesetzt und festgespindelt werden mußte, verstrichen etwa 3 Minuten zwischen dem Ende des Einströmens und den Messungen. War vorher nur kurz geströmt worden, so zeigte es sich, daß die Zerfallsreaktion durch Verunreinigungen beschleunigt war. Der Niederdruckteil des Rohrs wurde daher vor jeder Messung bis zum vorgesehenen Druck gefüllt, und danach wurde im Lauf von 20 bis 30 Minuten das 2 bis 3fache des Rohrvolumens durch den

Niederdruckteil gepumpt. Mit diesem Verfahren wurden reproduzierbare Ergebnisse erhalten, ohne daß unverhältnismäßig große Gasmengen verbraucht worden wären.

Der Ammoniakgehalt der Gasmischungen wurde bei den Niederdruckmessungen volumetrisch bestimmt. Hierzu wurden 0,5 ml 0,1normaler HCl auf etwa 10 ml verdünnt und durch Einleiten des Gasgemischs neutralisiert. Als Indikator wurde Methylrot verwandt. Das Volumen des nicht absorbierten Gases wurde mit einer Boyleschen Flasche bestimmt. Die Reproduzierbarkeit betrug $\pm$ 3 %.

Bei den Hochdruckmessungen wurde die Ammoniakkonzentration aus der Extinktion hinter der reflektierten Stoßwelle berechnet. Dazu wurden die Absorptionskoeffizienten benutzt, die bei niedrigeren Drucken experimentell bestimmt worden waren. Die Reproduzierbarkeit war $\pm$ 20 %.

Bei den Versuchen mit ND_3 mußte darauf geachtet werden, daß an keiner Gefäßwandung ein Austausch von D gegen H stattfinden konnte. Das Argon-ND_3-Gemisch wurde durch eine Kupferkapillare ins Stoßrohr geleitet, die vorher im Argonstrom zur Rotglut erhitzt worden war. Vor Beginn der Meßreihe

wurde das Ammoniak aus dem Gemisch ausgefroren, nachdem es die Kupferleitung durchströmt hatte. Die Analyse am Massenspektrometer ergab: 81 % ND_3, 17,6 % ND_2H und 1,4 % NDH_2, D:H = 93,3 : 6,7. Das Stoßrohr wurde über Nacht mit D_2O-Dampf gesättigt. Die quantitative Analyse wurde nach dem gleichen Verfahren ausgeführt, das zur Bestimmung von NH_3 benutzt worden ist.

D. Ergebnisse

Vergleichsmessungen zum Zerfall von NH_3 und ND_3

Bei diesen Messungen wurde die Absorption des Ammoniaks bei 2300 Å und die des NH-Radikals bei 3360 Å gemessen. Dazu wurde der auf S. 9 beschriebene Prismenspektrograph benutzt. Abb. 2 zeigt ein Oszillogramm:

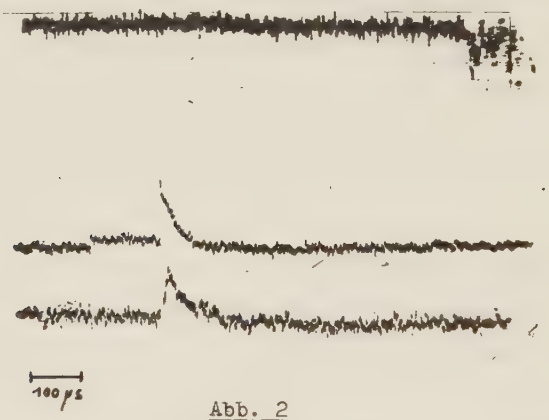

Abb. 2

Absorption von NH_3 bei 2300 Å (mittlerer Strahl) und von NH bei 3360 Å (unterer Strahl). Die Schlierensignale (oberer Strahl) sind in der Reproduktion nicht zu erkennen. T_5= 2460°K, [Ar] = $9{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm^3, 0,22 % NH_3; $k^I_{NH_3} = 4{,}5 \cdot 10^4$ sec^{-1}, t_{max}(NH)= 14 µs, $t_{1/2} - t_{max}$= 22 µs.

Bei Zimmertemperatur besteht das UV-Absorptionsspektrum des Ammoniaks[15] aus einem System diffuser Banden, das sich von 2168 Å zu kürzeren Wellenlängen hin ausdehnt. Die Absorption bei 2300 Å spielt bei den Ammoniakkonzentrationen, die bei dieser Arbeit vorgekommen

sind, keine Rolle. Bei höherer Temperatur gehen die Absorptionsbanden anscheinend in ein Kontinuum über, das sich zu längeren Wellenlängen hin ausdehnt. Der dekadische Absorptionskoeffizient[3] steigt zwischen 2000 und 3000 °K von $2,5 \cdot 10^5$ cm^2/Mol auf das Doppelte an. Eine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Partialdichte des Ammoniaks wurde nicht gefunden. Daher konnte bei der Auswertung das Lambert-Beersche Gesetz angewandt werden. In dieser Versuchsanordnung wurden keine Absorptionskoeffizienten bestimmt, da der Spektrograph wegen seines hohen Streulichtanteils bei 2300 Å hierfür nicht geeignet war.

Damit ein gut auswertbares Absorptionssignal bei möglichst kleiner Ammoniakkonzentration erhalten werden konnte, wurde mit etwa 2 Promille Ammoniak bei einer Inertgaskonzentration von 0,77 bis $1,0 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm^3 gearbeitet. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden durch die Inertgaskonzentration geteilt, da angenommen wurde, daß die unimolekulare Zerfallsreaktion im Niederdruckbereich beobachtet worden war.

Abb. 3 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für den Zerfall von NH_3 und ND_3.

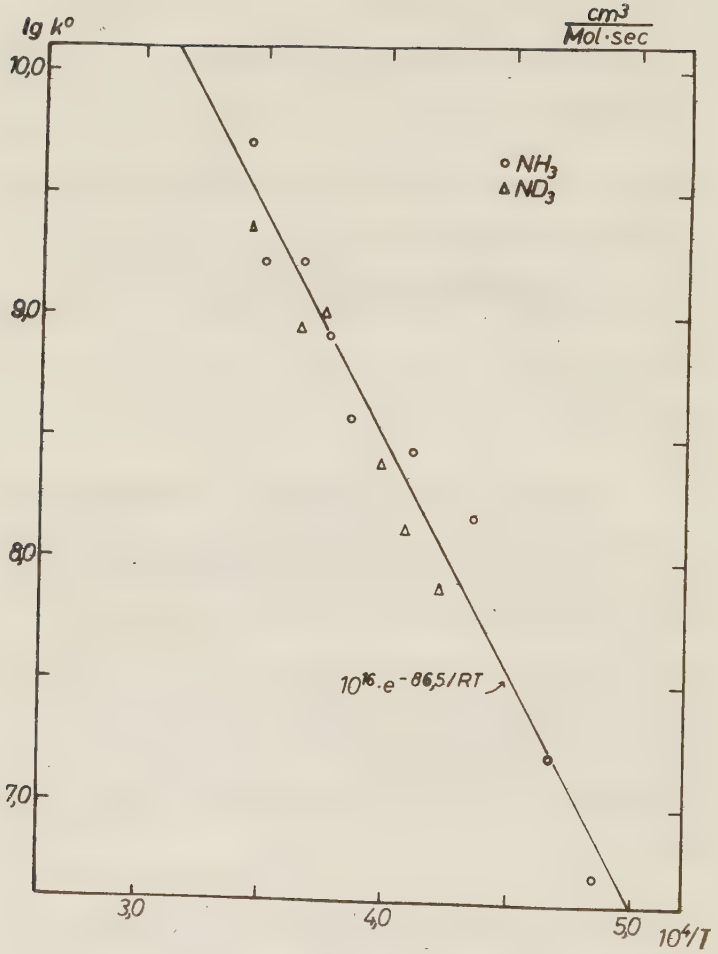

Abb. 3

Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung zum Zerfall von NH_3 und ND_3. $[Ar] = 0{,}77 - 1{,}03 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm³, 0,16 - 0,26 % Ammoniak.

$$k^\circ = -\frac{1}{[NH_3]\cdot[Ar]} \cdot \frac{d[NH_3]}{dt}$$

Die Absorptionssignale des Iminoradikals zeigen, daß das Radikal ohne erkennbare Induktionszeit vom Beginn des Ammoniakzerfalls an gebildet wird. Es erreicht seine Maximalkonzentration bei 2300 °K, wenn noch weniger als 20 % des Ammoniaks zerfallen sind, bei 2900 °K noch ehe die Hälfte zerfallen ist. Der Zerfall des Radikals läßt sich nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung auswerten, wobei angenommen wird, daß das Lambert-Beersche Gesetz angewandt werden kann.

Die Signale wurden auf folgende Weise ausgewertet: da die Bildungsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion nicht genau bestimmt werden konnte, wurden die Zeiten t_{max} abgelesen, die vom Eintreffen der reflektierten Stoßwelle bis zum Erreichen der Maximalkonzentration des Iminoradikals verstrichen war. Zum Vergleich der NH- und ND-Bildung wurde die Größe $1/t_{max}$ verwandt. Damit ein Vergleich mit den Zerfallsgeschwindigkeiten des Ammoniaks möglich war, wurde durch die Inertgaskonzentration geteilt.

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse in Arrheniusdarstellung. Die gestrichelte Gerade entspricht den Geschwindigkeitskonstanten des Ammoniakzerfalls von S. 22.

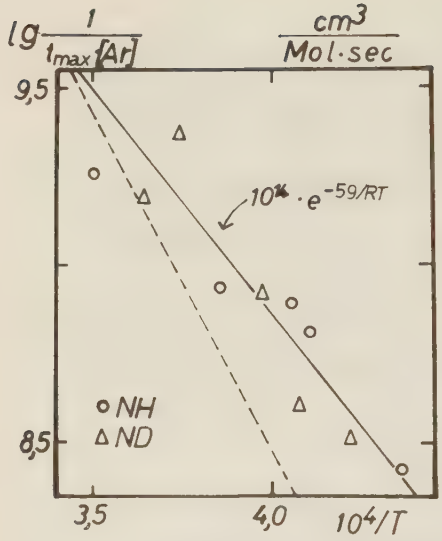

Abb. 4

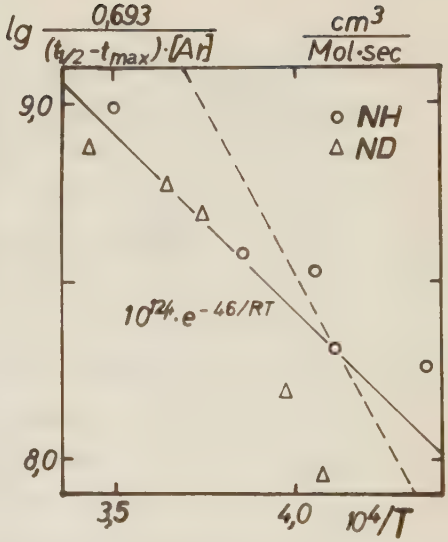

Abb. 5

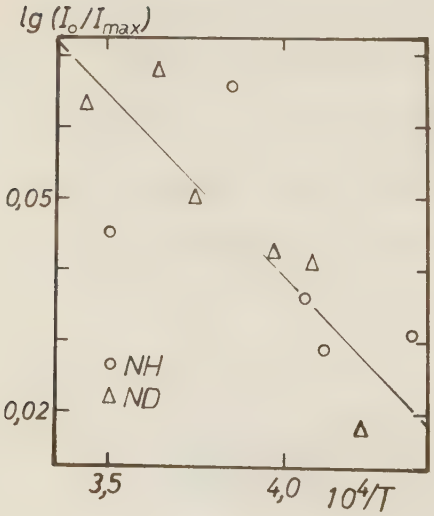

Abb. 6

Absorption des Iminoradikals bei 3360 Å

$[Ar] = 0{,}77 - 1{,}03 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm³

0,16 - 0,26 % Ammoniak

Der Zerfall des Iminoradikals wurde nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ausgewertet. Wenn eine Auswertung des Signals Punkt für Punkt nicht möglich war, wurde die Halbwertszeit $t_{1/2}$ des NH-Zerfalls nach Erreichen des Konzentrationsmaximums abgelesen. Der Wert für $1/t_{1/2}$ wurde durch die Inertgaskonzentration geteilt und in Abb. 5 in Arrheniusdarstellung aufgetragen. Die gestrichelte Linie entspricht auch hier den Geschwindigkeitskonstanten des Ammoniakzerfalls von Abb. 3.

Abb. 6 zeigt die maximale Extinktion des Iminoradikals in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ausgangskonzentration des Ammoniaks schwankte bei dieser Meßreihe zwischen 1,56 und 2,06 $\cdot 10^{-7}$ Mol/cm^3. Da angenommen wurde, daß die maximale NH-Konzentration der Ausgangskonzentration des Ammoniaks etwa proportional ist, wurden die Werte auf eine Ausgangskonzentration von 1,75 $\cdot 10^{-7}$ Mol/cm^3 reduziert.

Innerhalb der Streuung der Meßpunkte ergaben sich beim Zerfall von NH_3 und ND_3 die gleichen Werte für die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniakmoleküls, für die Zeit bis zum Erreichen der maximalen NH-(ND-) Extinktion, für deren Wert und für die Zerfallsgeschwindigkeit der beiden Radikale. Ein Isotopeneffekt von mehr als einem Faktor 2 wäre erkannt worden.

Der Isotopeneffekt ist daher nicht weiter untersucht worden.

Untersuchung zur Emission von NH_2

Für die Aufklärung des NH_3-Zerfallsmechanismus schien es nützlich zu sein, neben dem Konzentrationsverlauf des Iminoradikals auch den Gang der NH_2-Konzentration zu untersuchen. Das Absorptionsspektrum des NH_2-Moleküls[16] besteht aus vielen Linien zwischen 3900 und 8300 Å, die für eine kontinuierliche Absorptionsmessung mit den hier benutzten Lichtquellen viel zu schmal sind. Zur Konzentrationsmessung wurde die zeitliche Veränderung der Emission bei 5977 Å registriert; bei dieser Wellenlänge liegen einige stärkere Spektrallinien, die auch in Emission[17] beobachtet worden sind. Die Emission von reinem Argon konnte bei dieser Wellenlänge vernachlässigt werden. Die spektrale Bandbreite ist von ± 15 Å auf ± 45 Å vergrößert worden, ohne daß ein Einfluß auf die Ergebnisse beobachtet worden wäre.

Bei den Emissionsmessungen wurde senkrecht zur Rohrachse durch zwei rechteckige Blenden von 0,5 x 6 mm ein Lichtbündel ausgeblendet, das von einem Zeiss-Doppelmonochromator mit Glasprismen zerlegt wurde. Der Anteil bei 5977 Å wurde wie bei den Absorp-

tionsmessungen mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (EMI 6256 A) registriert. Abb. 7 zeigt ein typisches Oszillogramm.

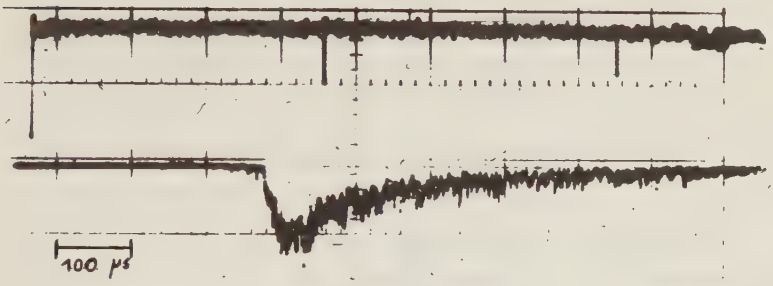

Abb. 7

NH_2-Emission bei 5977 ± 45 Å. Der obere Strahl zeigt die Schlierensignale. T_5 = 2320 °K, 3,7 · 10^{-5} Mol/cm^3 Ar, 0,5 % NH_3, t_{max}=35 µs, $t_{1/2}$- t_{max} = 76 µs.

Diese Messungen wurden bei einer Inertgaskonzentration von 2,0 bis 3,5 · 10^{-5} Mol/cm^3 gemacht, da sich gezeigt hat (siehe unten), daß wahrscheinlich bei kleineren Drucken gearbeitet werden muß, wenn die Reaktion im Niederdruckbereich untersucht werden soll. Bei der Auswertung der Ergebnisse wurde angenommen, daß die Emissionsentensität bei einer gegebenen Temperatur der NH_2-Konzentration proportional ist.

Die Ergebnisse wurden in ähnlicher Weise dargestellt, wie die Ergebnisse der Untersuchung am Iminoradikal.

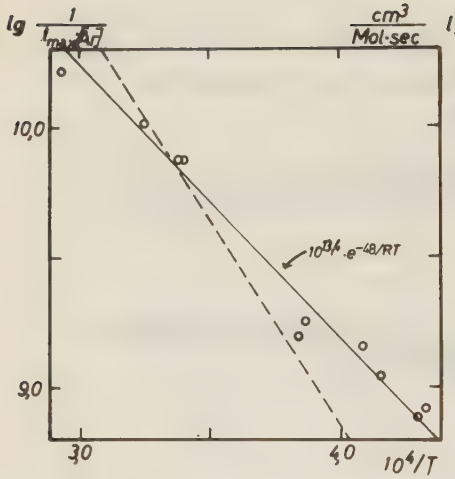

Abb. 9

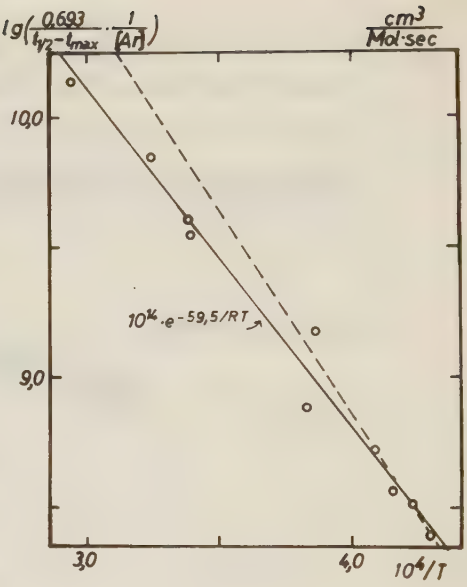

Abb. 10

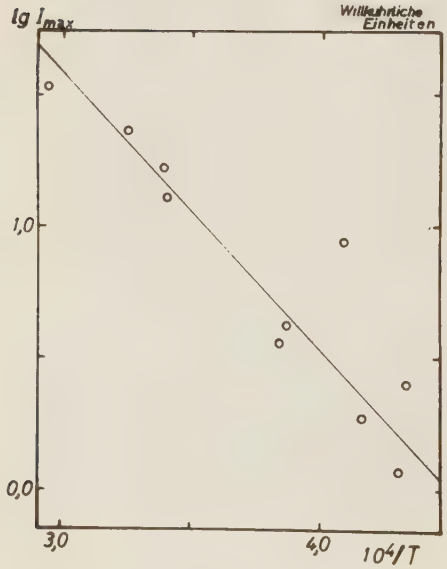

Abb. 11

Emission von NH_2
bei 5977 ± 45 Å

$[Ar] = 2{,}0 - 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³

0,5 % NH_3

Abb. 9 zeigt die Zeit t_{max} vom Durchgang der Stoßwelle bis zur maximalen NH_2-Emission. Abb. 10 zeigt die Halbwertszeiten des NH_2-Zerfalls und Abb. 11 den Logarithmus der maximalen NH_2-Emission in einer Auftragung gegen 1/T. Die gestrichelten Geraden geben die Geschwindigkeitskonstanten des NH_3-Zerfalls wieder, die unter den gleichen Bedingungen gefunden wurden (siehe Abb. 16, S. 35).

Der Konzentrationsverlauf des NH_2-Radikals unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des NH-Radikals. Bei allen außer den höchsten Temperaturen erreicht die NH_2-Konzentration ihren Höchstwert, noch ehe das NH_3 bis zur Hälfte zerfallen ist. Nach Erreichen des Maximums ist der Zerfall etwas langsamer als der NH_3-Zerfall, wenn die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung verglichen werden. Der Unterschied ist aber im ganzen Temperaturbereich kleiner als ein Faktor 2.

Druckabhängigkeit des NH_3-Zerfalls

Da die Untersuchung des Isotopeneffekts keinen Hinweis auf den Zerfallsmechanismus geliefert hat, wurde versucht, die Zerfallsreaktion im Hochdruckbereich zu untersuchen, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck unabhängig ist. Rückschlüsse

auf die Reaktionsenthalpie des Einleitungsschritts sind am sichersten aus der scheinbaren Aktivierungsenergie im Hochdruckbereich zu ziehen.

Bei den Hochdruckversuchen wurden Treibdrucke zwischen 28 und 150 atm angewandt. Unterhalb von 100 atm wurden 0,2 mm starke Membranen aus Hartmessing benutzt, oberhalb von 100 atm 1mm starke Membranen aus Hartaluminium. Eine einzelne Messingmembran barst bei etwa 30 atm, und Berstdrucke bis 72 atm konnten durch Übereinanderlegen von zwei oder drei solcher Membranen erreicht werden. Die Aluminiummembranen barsten zwischen 100 und 120 atm; durch Zufügen von zwei Messingmembranen wurden Berstdrucke bis zu 150 atm erreicht.

Abb. 12 zeigt die Abhängigkeit der NH_3-Zerfallsgeschwindigkeit von der Inertgaskonzentration. Der Wert, der für eine Gasdichte von 10^{-5} Mol/cm^3 angegeben wird, entspricht dem wahrscheinlichsten Wert für die unimolekulare Reaktion; er ist der folgenden Untersuchung bei kleineren Drukken entnommen. Bei den Hochdruckversuchen lag die Ammoniakkonzentration zwischen 1,1 und 1,6 $\cdot$ 10^{-7} Mol/cm^3. Die Temperatur wurde zwischen 1850 und 2700 ^{o}K variiert, und die scheinbare Aktivierungsenergie wurde bei einer Gasdichte von 0,8 $\cdot$ 10^{-3}

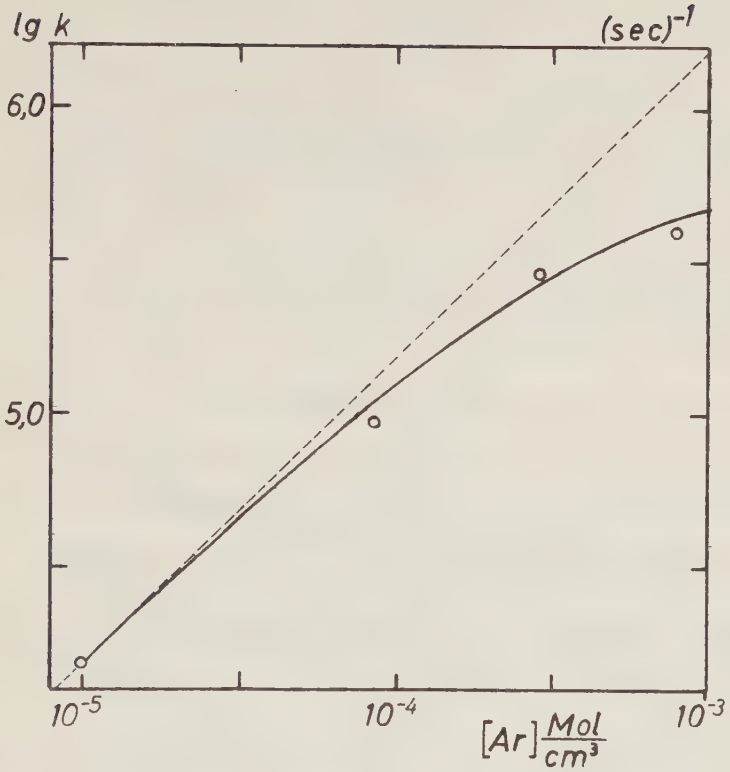

Abb. 12

Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zum NH_3-Zerfall bei 2700 °K. Der Wert für 10^{-5} Mol/cm^3 Ar entspricht dem wahrscheinlichsten Wert für die unimolekulare Reaktion (Abb. 16, S. 35); bei den Hochdruckversuchen war $[NH_3] = 1{,}1 - 1{,}6 \cdot 10^{-7}$ Mol/cm^3 .

Mol/cm^3 zu 87 kcal/Mol bestimmt. Die Auftragung in Abb. 12 zeigt die Druckabhängigkeit bei 2700 ^{o}K.

Den Hochdruckexperimenten war nicht zu entnehmen, ob die unimolekulare Zerfallsreaktion beobachtet worden war. Wäre dies aber der Fall gewesen, so folgte daraus, daß der Niederdruckbereich erst etwa bei Gasdichten von 10^{-5} Mol/cm^3 erreicht wird. Es wurden daher noch einige Versuche bei niedrigem Druck gemacht.

Niederdruckexperimente zum NH_3-Zerfall

Die Gasdichte wurde bei den Niederdruckexperimenten zwischen 0,5 und 3,8 · 10^{-5} Mol/cm^3 variiert. Bei kleinen Temperaturen, in der Umgebung von 2200 ^{o}K, beträgt die Halbwertszeit des Ammoniakzerfalls mehrere 100 Mikrosekunden; daher kann die Zeitkonstante der Apparatur bis auf 20 Mikrosekunden gesteigert werden, ohne daß das Absorptionssignal merklich verfälscht wird. Wegen des günstigeren Signal-Rausch-Verhältnisses war es bei einigen Messungen in der Nähe von 2200^{o}K möglich, die NH_3-Konzentration zwischen 6 und 0,3 Promille der Argonkonzentration zu variieren.

Während die Veränderung der Inertgaskonzentration keinen Einfluß auf die bimolekularen

Geschwindigkeitskonstanten ($k = -([NH_3][Ar])^{-1} \cdot d[NH_3]/dt$) zeigte, hatte die Veränderung der Ammoniakkonzentration einen deutlich erkennbaren Einfluß auf den Zerfall: bei kleineren NH_3-Konzentrationen wurde eine Induktionszeit erkennbar, während der wahrscheinlich die unimolekulare Zerfallsreaktion zu beobachten ist. Danach wird die Reaktionsgeschwindigkeit bis auf den Wert beschleunigt, der bei höheren Konzentrationen gefunden wurde. Abb. 13 bis 15 zeigen das Anwachsen der Induktionszeit bei kleiner werdender Ammoniakkonzentration:

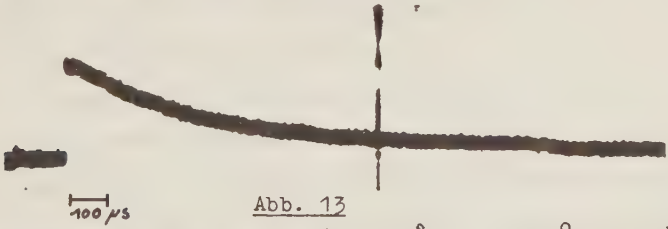

Abb. 13

Absorption von NH_3 bei 2400 ± 60 Å. T_5= 2195°K; $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm^3 Ar, 0,6 % NH_3; Zeitkonstante d. Apparatur: ca. 4 µs

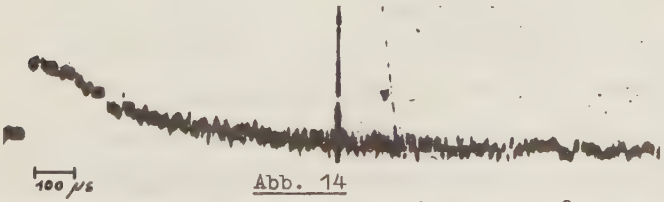

Abb. 14

Absorption von NH_3 bei 2200 ± 15 Å. T_5= 2220°K; $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm^3 Ar, 0,07 % NH_3; Zeitkonstante ca. 10 µs

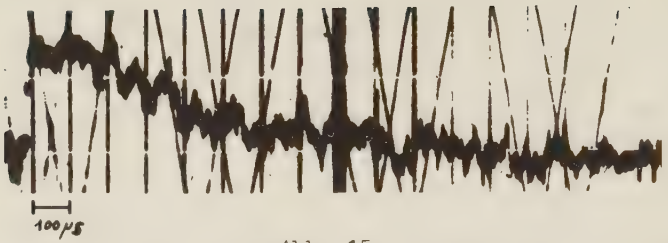

Abb. 15

Absorption von NH_3 bei 2200 ± 15 Å. T_5 = 2190 °K; $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³ Ar, 0,03 % NH_3; Zeitkonstante d. Apparatur ca. 20 μs

Bei 0,7 Promille NH_3-Gehalt konnte mit einer Zeitkonstanten von 10 Mikrosekunden gearbeitet werden. Da die Induktionsperiode bei 2200 °K etwa 100 Mikrosekunden anhielt, war es in der Umgebung dieser Temperatur möglich, die Zerfallsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion zu bestimmen.

In Abb. 16 sind die Ergebnisse der Niederdruckmessungen aufgetragen. Die rechteckigen Zeichen zeigen die Zerfallsgeschwindigkeit während der Induktionszeit an, und die Beschleunigung ist durch Pfeile gekennzeichnet. Wenn während der Induktionszeit der unimolekulare Zerfall beobachtet wurde, und wenn die scheinbare Aktivierungsenergie etwa 91 kcal/Mol beträgt, wie zu erwarten (siehe Teil E), so zeigen die Ergebnisse, daß die Zerfallsreaktion bei

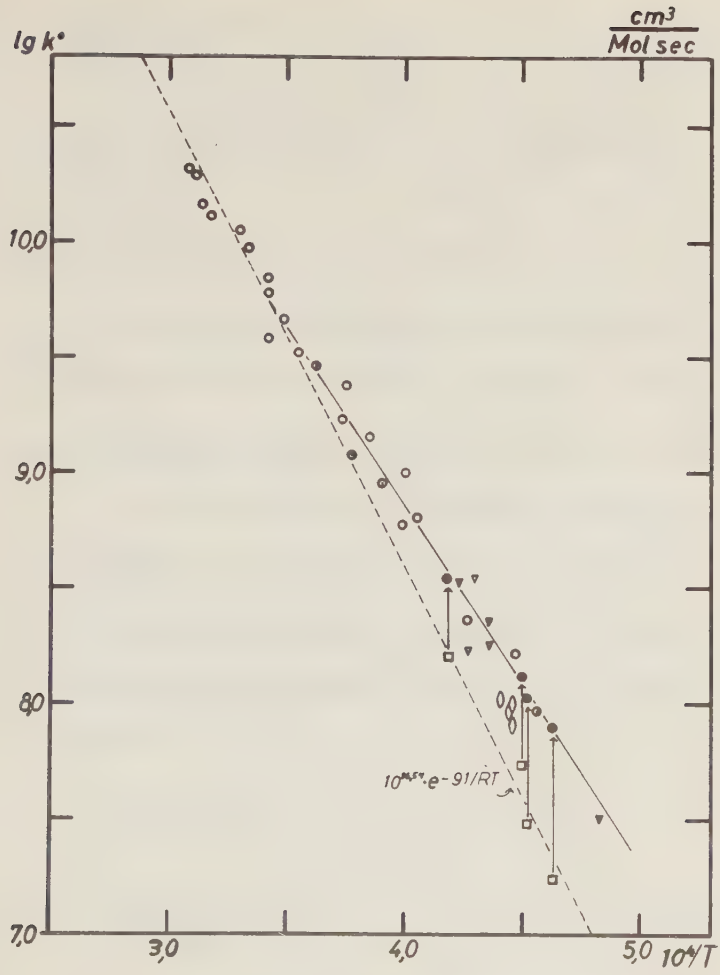

Abb. 16

Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung zum NH_3-Zerfall

- ▽ 0,4 - 0,5 · 10^{-5} Mol/cm^3 Ar, 0,4 - 0,6 % NH_3
- ○ 0,9 - 1,2 · 10^{-5} Mol/cm^3 Ar, 0,4 - 0,6 % NH_3
- ⊙ 2,8 - 3,8 · 10^{-5} Mol/cm^3 Ar, 0,60 % NH_3
- ● 2,8 - 3,8 · 10^{-5} Mol/cm^3 Ar, 0,07 % NH_3
- ◊ 2,8 - 3,8 · 10^{-5} Mol/cm^3 Ar, 0,03 % NH_3
- □ 2,8 - 3,8 · 10^{-5} Mol/cm^3 Ar, 0,07 % NH_3, Induktionszeit

allen Temperaturen unterhalb von 3000°K durch Folgereaktionen beschleunigt wird. Bei der Beurteilung des Diagramms ist die auf S.13 beschriebene Unsicherheit in der Temperaturbestimmung zu berücksichtigen.

Zur Beobachtung der unimolekularen Zerfallsreaktion genügt es möglicherweise, die NH_3-Konzentration oberhalb von 2500 °K auf 1 Promille zu senken. Unterhalb dieser Temperatur sollten weniger als 0,3 Promille im Argon enthalten sein, damit eine Verfälschung durch bimolekulare Folgeschritte sicher vermieden wird. In der beschriebenen Versuchsanordnung ließ sich keine Kombination von Nachweisempfindlichkeit und Zeitkonstante einstellen, die es erlaubt hätte, bei einer Gasdichte von 10^{-5} Mol/cm^3 mit derart geringen Ammoniakkonzentrationen zu arbeiten.

E. Diskussion

Die Information, die in dieser Arbeit erhalten wurde, reicht nicht aus, den Mechanismus des Ammoniakzerfalls vollständig aufzuklären. Daher werden nur Überlegungen angestellt, die zusammen mit weiteren Experimenten eine Klärung bringen können. Zuerst wird der Mechanismus der Einleitungsreaktion diskutiert, dann die Folgereaktionen.

Einleitungsreaktion des NH_3-Zerfalls

Zur Beschreibung unimolekularer Zerfallsreaktionen sind eine Reihe theoretischer Modelle aufgestellt worden, die inzwischen durch Vergleich mit experimentellen Daten sehr verfeinert werden konnten. In allgemeiner Formulierung[18] kann die Geschwindigkeitskonstante im Niederdruckbereich durch

$$k^{\circ}_{uni} = Z \cdot \frac{g(E_d)}{Q_{vib}} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \cdot A(T)$$

mit $g(E_d) = \frac{(E_d + E_0)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{\gamma=1}^{s} \varepsilon_\gamma}$ $\quad Q_{vib} = \prod_{\gamma=1}^{s} \left(1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_\gamma}{RT}\right)\right)^{-1}$

beschrieben werden.

Darin sind:

z = Stoßzahl

E_d = Dissoziationsenergie bei 0^oK

E_o = Nullpunktsenergie

Q_{vib} = Schwingungszustandssumme

$g(E_d)$ = Niveaudichte bei E_d

s = Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade

ε_γ = Eigenenergien der Molekülschwingungen

A(T) hat die Dimension einer Energie; die Temperaturabhängigkeit ist wahrscheinlich gering. Bei anderen Molekülen ist $A(T) \sim T^{\pm 1/2}$ gefunden worden.

Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit von A(T), so läßt sich die Aktivierungsenergie AE $(\equiv -R \cdot \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)})$ der Zerfallsreaktion im Niederdruckbereich mit geringer Unsicherheit aus spektroskopischen Daten vorausberechnen. Wird für NH_3 und ND_3 gleiches A(T) angenommen, so kann abgeschätzt werden, inwieweit sich die Vorfaktoren von k^o_{uni} unterscheiden müßten, wenn NH_3 und ND_3 nach dem gleichen Mechanismus zerfallen würden.

Das Ammoniakmolekül hat 6 Schwingungsfreiheitsgrade, darunter 2 zweifach entartete. Die 4 Frequenzen sind[18,19]:

$(cm)^{-1}$	NH_3	ND_3	
ν_1	3539	2524	
ν_2	1055	803,4	
ν_3	3551	2611,8	(2fach)
ν_4	1676	1217,5	(2fach)

Die Frequenzen sind für infinitesimale Schwingungen aus dem Infrarotspektrum berechnet. Eine Berechnung der Schwingungszustandssumme von ν_2 nach der oben angegebenen Gleichung würde zu einem Fehler führen. Es handelt sich um die symmetrische Biegeschwingung, die mit zunehmender Anregung wegen der Inversion des Moleküls so stark aufgespalten ist, daß der Abstand der Schwingungsniveaus auf die Hälfte des Abstands beim Grundzustand zurückgeht. Die Zustandssumme ist hier mit den wirklichen Schwingungsniveaus berechnet worden, die in [21] bis $v = 3^-$ (4^- beim ND_3) angegeben sind. Für die Berechnung der höheren Niveaus wurde der letzte Niveauabstand unverändert beibehalten. Bei der Berechnung der Niveaudichte wurde die halbe Eigenenergie für diesen Freiheitsgrad eingesetzt.

Bei der Berechnung der Stoßzahl z wurden die Angaben über den Stoßquerschnitt δ für

Ar-NH_3-Stöße bei 2500 °K aus [22] entnommen. Es wurde der gaskinetische Ausdruck

$$z = \pi \cdot \sigma^2 \left(\frac{8kT}{\pi \cdot \mu}\right)^{1/2} \cdot N_L$$

verwandt; darin ist μ die reduzierte Masse für Ar-NH_3-Stöße und N_L ist die Loschmidtzahl $6{,}02 \cdot 10^{23}$. In dieser Form hat z die Dimension $cm^3/(Mol \cdot sec)$.

Wird $E_d(NH_3) = 101{,}5$ kcal/Mol gesetzt (siehe unten), so folgt:

		NH_3	ND_3	
E_o		21,5	15,7	kcal/Mol
$E_d + E_o$		123,0	123,0	" (vorgegeben)
E_d		101,5	107,3	"
$g(E_d)$		$6{,}56 \cdot 10^3$	$4{,}21 \cdot 10^4$	$(\frac{kcal}{Mol})^{-1}$
Q_{vib}	2000°	11,01	25,03	
	3000°	34,86	102,0	
$e^{-E_d/RT}$	2000°	$10^{-11,10}$	$10^{-11,73}$	
	3000°	$10^{-7,40}$	$10^{-7,83}$	
z	2000°	$3{,}22 \cdot 10^{14}$	$2{,}96 \cdot 10^{14}$	$\frac{cm^3}{Mol \cdot sec}$
	3000°	$3{,}94 \cdot 10^{14}$	$3{,}63 \cdot 10^{14}$	"
K	2000°	$10^{6,18}$	$10^{5,96}$	
	3000°	$10^{9,47}$	$10^{9,35}$	
AE		90,5	93	kcal/Mol

$k^o_{uni} = K \cdot A(T)$ $cm^3/(Mol \cdot sec)$ $A(T)$ (kcal/Mol)

Für $k^{o}_{uni} = 10^{16,54} \cdot \exp(-91/RT)$ $cm^3/(Mol \cdot sec)$ ergibt sich A(T) zu ca. 3 kcal/Mol.

Sollten NH_3 und ND_3 nach dem gleichen Mechanismus zerfallen, so folgt aus der Aufstellung, daß innerhalb des hier untersuchten Temperaturbereichs ein kinetischer Isotopeneffekt von mehr als einem Faktor 2 wahrscheinlich auch dann nicht gefunden werden wird, wenn es gelingt, die unimolekulare Zerfallsreaktion zu beobachten.

Unabhängig von der Größe der Dissoziationsenergie liefert die Rechnung für die Aktivierungsenergie AE des unimolekularen NH_3-Zerfalls im Niederdruckbereich einen Wert, der um 11 kcal/Mol kleiner ist als die Dissoziationsenergie. Für die Einleitung des NH_3-Zerfalls kommen zwei Reaktionen in Frage:

kcal/Mol

(1) $NH_3 + M \rightarrow NH_2 + H + M$ $\quad \Delta H^{o}_{o} = 101,5 \pm 2$

(2) $NH_3 + M \rightarrow NH + H_2 + M$ $\quad \Delta H^{o}_{o} = 88,6$

Zur Berechnung der Reaktionsenthalpien bei 0 °K wurden die Angaben in [13,23] benutzt. Bei einer Untersuchung des Hydrazinzerfalls [9], die

bis in den Hochdruckbereich ausgedehnt wurde, ist für AE 55±2 kcal/Mol gefunden worden. Wenn dieser Wert der Reaktionsenthalpie für $N_2H_4 \rightarrow 2\ NH_2$ entspricht, dann folgt für die Bildungsenthalpie von NH_2, ΔH^o_{bo} = 40,5±1 kcal/Mol. Da dieser Wert mit dem in[23] angegebenen (41±5 kcal/Mol) übereinstimmt, wurde eine kleinere Unsicherheit angegeben. Die Bildungsenthalpie von NH ist in [23] zu 79,2, in[24] zu 85±11 kcal/Mol angegeben. Zum neueren Wert wurden keine Fehlergrenzen genannt; daher sind auch bei der Reaktionsenthalpie zu (2) keine aufgeführt.

Solange angenommen werden konnte, daß der unimolekulare NH_3-Zerfall mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von etwa 80 kcal/Mol beschrieben werden kann, gab es zur Interpretation nur zwei Möglichkeiten: entweder der Ammoniakzerfall läuft nach (2) ab, oder die Annahme, man könne die in A(T) enthaltenen Korrekturen durch einen von der Temperatur unabhängigen Faktor ersetzen, ist eine unzulässige Vereinfachung. In dieser Arbeit hat sich gezeigt, daß die Aktivierungsenergie zum unimolekularen NH_3-Zerfall sicher größer ist als 80 kcal/Mol. Ein Wert von etwa 90 kcal/Mol ist mit den Messungen verträglich. Dadurch

läßt sich nicht ausschließen, daß die Reaktion trotzdem nach (2) verläuft: die potentielle Energie kann entlang der Reaktionskoordinate für (2) ein Maximum durchlaufen, das ungefähr mit der Dissoziationsenergie für (1) übereinstimmt. Das ist aber eine sehr künstliche Annahme, und es erscheint daher vernünftig, für den Einleitungsschritt Reaktion nach (1) anzunehmen.

Folgereaktionen

Eine Diskussion der Folgereaktionen ist nicht einfach, da über keine der Reaktionen, die beim Abbau des Ammoniakmoleküls eine Rolle spielen können, quantitative Angaben bekannt sind. Bei einer Untersuchung des NH_3-Zerfalls[25] ist ein Mechanismus mit einer Kettenreaktion vorgeschlagen worden, bei dem die Kette durch

(3) $NH + NH_3 \rightarrow 2\ NH_2$ $\quad \Delta H_o^o = 11$ kcal/Mol[22] (kcal/Mol)

fortgeführt wird.

Die Reaktion

(4) $H + NH_3 \rightarrow NH_2 + H_2$ $\quad \Delta H_o^o$ ca. 0 kcal,

wurde nicht berücksichtigt, da bei einigen Arbeiten[26,27,28] festgestellt wurde, daß diese Reaktion nicht

sehr wirksam ist. Während [27] und [28] keine quantitativen Rückschlüsse erlauben, ist mit [26] eine Geschwindigkeitskonstante $k^{(4)}$ von maximal einigen 10^8 $cm^3/(Mol \cdot sec)$ *) verträglich. Mit einer Aktivierungsenergie von weniger als 10 kcal/Mol erhält man zwischen 2000 und 3000 °K einen Wert von einigen 10^{12} $cm^3/(Mol \cdot sec)$, der ausreicht, die Dauer der Induktionszeit beim NH_3-Zerfall mit Reaktion (4) zu erklären. Ohne daß die Reaktionskette nach (3) ausgeschlossen wird, soll der Mechanismus mit der Reaktion (4) noch etwas diskutiert werden.

Das in (1) entstandene NH_2 kann nach

(5) $NH_2 + M \longrightarrow NH + H + M \qquad \Delta H_o^o = 90$ kcal/Mol

und nach

(6) $NH_2 + H \longrightarrow NH + H_2 \qquad \Delta H_o^o = -13$

zerfallen.

Das NH kann bimolekular rekombinieren:

(7) $2\ NH \longrightarrow N_2 + H_2 \qquad \Delta H_o^o = -158$

*) bei 300 °K

Die NH_2-Rekombination ist nicht berücksichtigt worden, da das Hydrazinmolekül oberhalb von 2000°K eine sehr kurze Lebensdauer hat, und wieder zu NH_2 zerfällt. Die Rekombination von H nach einem Zeitgesetz dritter Ordnung spielt unter den hier vorkommenden Versuchsbedingungen keine Rolle. Für die Geschwindigkeitskonstante sind einige 10^{14} $cm^6/(Mol^2 \cdot sec)$ gefunden worden[29].

Den Experimenten wird folgendes entnommen: Bei 2220 °K ($10^4/T = 4{,}5$) und einer Inertgaskonzentration von $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm^3 verdreifacht sich die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks während der Reaktion. Bei 0,7 Promille NH_3-Gehalt ist die unimolekulare Reaktion ungefähr 100 Mikrosekunden lang zu beobachten. Während dieser Zeit wird die H-Konzentration allein durch Bildung nach (1) und Verbrauch nach (4) bestimmt, da praktisch noch kein NH_2 vorhanden ist. Im quasistationären Fall würde $H = k^{(1)} \cdot M/k^{(4)}$ sein. Die Anlaufzeit bis zum Erreichen dieser Konzentration kann durch den Quotienten aus quasistationärer Konzentration und Bildungsgeschwindigkeit genähert werden; damit ist

$$t_{ind} = (k^{(4)} \cdot [NH_3]_o)^{-1}$$

Es wird angenommen, daß der NH_3-Zerfall beschleunigt

wird, wenn sich die H-Konzentration dem aus (1) und (2) folgenden quasistationären Wert nähert. Mit dem experimentellen Wert für t_{ind} wird $k^{(4)}$ bestimmt:

$$t_{ind} = 10^{-4} = (k^{(4)} \cdot 10^{-7,6}) \quad \text{sec}$$

$$k^{(4)} = 10^{11,6} \quad \frac{cm^3}{Mol \cdot sec} \quad (2200^oK)$$

Während sich die beobachteten Induktionszeiten für den NH_3-Zerfall mit einer plausiblen Geschwindigkeitskonstanten für (4) erklären lassen, stößt die weitere Rechnung auf Schwierigkeiten. Würde die Zerfallsgeschwindigkeit durch (4) nur verdoppelt, anstatt verdreifacht, dann wären die Zeiten t_{max} für das NH_2 ohne weiteres zu erklären. $(NH_2)_{max}$ wurde ungefähr 1/20 der NH_3-Ausgangskonzentration ausmachen. Eine Verdreifachung, wie sie gefunden wurde, bedeutet aber bei dem hier angesetzten Mechanismus, daß entweder alle H-Atome, die nach (1) und (5) entstehen, ein NH_3-Molekül nach (4) zersetzen - das würde zu viel kürzeren Zeiten für t_{max} führen als hier gefunden wurden - oder der Zerfallsmechanismus kann nicht allein durch die angegebenen Reaktionen beschrieben werden. Eine Reaktion wie (3), oder eine

andere Reaktion mit Kettenverzweigung muß berücksichtigt werden.

Exaktere Rechnungen werden möglich, wenn Näheres über die Reaktion (4) bekannt wird, und wenn es gelingt, den unimolekularen NH_3-Zerfall bis in den Hochdruckbereich zu untersuchen. Aus dem Druckverhalten lassen sich möglicherweise Schlüsse über die Reaktion (5) ziehen. Während die Geschwindigkeitskonstante des NH_3-Zerfalls mit steigendem Druck immer langsamer ansteigt, bleibt $k^{(5)}$ wahrscheinlich im ganzen Druckbereich proportional zur Inertgaskonzentration. Dadurch vergrößert sich die H-Konzentration, und es werden kleinere NH_3-Konzentrationen eingesetzt werden müssen, wenn der unimolekulare Zerfall beobachtet werden soll.

F. Literaturverzeichnis

1 J. C. Mathews, M. E. Gibbs, J. N. Holsen, 139th National Meeting of the American Chemical Society, St. Louis, 1961

2 T. A. Jacobs, J. Phys. Chem., 67, 665 (1963)

3 K. W. Michel, H. Gg. Wagner, Tenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa. 1965, S. 353

4 W. Jost, Naturwiss., 49, 171 (1962)

5 E. F. Greene, J. P. Toennies, "Chemische Reaktionen in Stoßwellen", D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1959; 2. Auflage: "Chemical Reactions in Shock Waves", Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1964

6 A. G. Gaydon, I. R. Hurle, "The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics", Chapman and Hall, London 1963

7 K. W. Michel, Dissertation, Göttingen 1962

8 F. Rosenkranz, Diplomarbeit, Göttingen 1965

9 H. A. Olschewski, J. Troe, H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck

10 H. A. Olschewski, Dissertation, Göttingen 1965

11 H. Guenébaut, G. Pannetier, C. R. Acad. Sci. Paris, 250, 3613 (1960)

12 Tables of Thermal Properties of Gases, National Bureau of Standards, Circular 564, Washington 1955

13 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, 2. Band, 4. Teil, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961

14 A. Martinengo, J. Troe, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck

15 A. D. Walsh, P. A. Warsop, Trans. Far. Soc., 57, 345 (1961)

16 K. Dressler, A. Ramsay, Phil. Trans. Roy. Soc., A 251, 553 (1959)

17 W. B. Rimmer, Proc. Roy. Soc., 103, 696, (1923)

18 J. Troe, H. Gg. Wagner, Vortrag bei 28th Propulsion and Energetics Meeting on "Selected Topics in Aerothermochemistry", Oslo, 16.-20. Mai 1966

19 D. C. Mc Kean, P. N. Schatz, J. Chem. Phys., 24, 316 (1956)

20 D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys., 12, 175 (1941)

21 G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. van Nostrand Company, New York 1945

22 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, 1. Band, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961

23 JANAF Thermochemical Tables, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, U. S. Department of Commerce, Springfield, Va. 1965

24 A. G. Gaydon, "Dissociation Energies", Chapman and Hall, London 1953

25 H. E. Avery, J. N. Bradley, Trans. Far. Soc., 60, 857, (1964)

26 J. K. Dixon, J. Amer. Chem. Soc., 54, 4262 (1932)

27 H. W. Melville, Trans. Far. Soc.,28, 885 (1932)

28 J. C. Jungers, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 2, 452 (1934)

29 E. A. Sutton, J. Chem. Phys., 36, 2923 (1962)

Lebenslauf

Am 18. 10. 1941 wurde ich, Hans Henrici, als Sohn des Flugzeugmotorenkonstrukteurs Julius Henrici und seiner Ehefrau Charlotte, geb. v. Wartenberg, in Göttingen geboren. Meine ersten Lebensjahre verbrachte ich in Göttingen, Zürich und Buenos Aires, Argentinien.

Seit 1953 besuchte ich die Schule Schloß Salem, an der ich im Februar 1960 die Reifeprüfung ablegte. Seit dem Sommersemester 1960 studiere ich an der Georg-August-Universität in Göttingen Chemie. Dort legte ich im Mai 1963 das Diplom-Vorexamen in Chemie ab. Bis zum Diplom-Hauptexamen im Mai 1964 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost an meiner Diplomarbeit über das Thema "Fehlordnungsgrad und Fehlordnungsenergie aus den spezifischen Wärmen von Zinn, Blei und Aluminium".

Ebenfalls unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost begann ich anschließend eine Untersuchung über den thermischen Zerfall von Ammoniak hinter Stoßwellen. Dabei entstand die vorliegende Dissertation.

BAMBERGER FOTODRUCK · Rudolf Rodenbusch